Zur Gittertheorie der Kristalle des Titanoxyds, Rutil und Anatas

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Otto Friedrich Bollnow
aus Anklam

Göttingen 1925

Referent: Professor Dr. Born

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1925

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus der „Zeitschrift für Physik", Bd. 33, S. 741

Die beiden tetragonalen Kristallformen des Titanoxyds, Rutil und Anatas, werden in erster Näherung als Koordinationsgitter aufgefaßt. Dann läßt sich ihr Achsenverhältnis durch die Forderung bestimmen, daß die Gitterenergie zum Minimum wird. Man versteht nicht nur die beobachteten Werte der Achsenverhältnisse, sondern auch das Vorkommen beider Kristallformen nebeneinander, denn ihre Gitterenergien werden fast gleich.

Einleitung. Bisher hat man sich in der elektrostatischen Gittertheorie vorwiegend mit regulären, parameterfreien Gittern beschäftigt, mit solchen Gittern, in denen die Lage aller einzelnen Ionen durch Symmetrieverhältnisse bestimmt ist, wenn man nur eine einzige Länge, die sogenannte Gitterkonstante, kennt. Es erscheint aber wichtig, die Gittertheorie auch auf solche Kristallformen anzuwenden, die noch „Parameter" enthalten, Größen, die, wie etwa das Achsenverhältnis eines tetragonalen Kristalls, durch Symmetrieeigenschaften noch nicht festgelegt sind. Denn hier ergibt sich die Aufgabe, die Werte dieser Parameter theoretisch zu bestimmen. Man wird versuchen, sie durch die Forderung festzulegen, daß die Energie einer Zelle zum Minimum wird.

Den ersten Schritt in dieser Richtung taten W. L. Bragg und S. Chapman[2]), indem sie auf theoretischem Wege den Rhomboederwinkel des Kalkspats berechneten. Man kann sich den Kalkspat bekanntlich aus dem Steinsalztyp entstanden denken, indem man die CO_3-Ionen nicht mehr als kugelsymmetrisch annimmt, sondern ihre räumliche Ausdehnung berücksichtigt. Die drei O-Atome umgeben das C-Atom in Form eines gleichseitigen Dreiecks, dessen Ebene auf der einen Würfeldiagonale senkrecht steht. Das bewirkt eine Schrumpfung in Richtung dieser Würfeldiagonale; das ursprüngliche rechtwinklige Achsensystem wird zu einem rhomboedrischen auseinandergedrückt. Dessen Achsenwinkel ist nicht mehr durch Symmetriebedingungen festgelegt. Er ist der von Bragg und Chapman berechnete Parameter. Sie nahmen dabei das CO_3-Ion als starr an und hielten auch die Abstände von einem O-

[1]) Göttinger Dissertation. Vorläufige Mitteilungen: M. Born und O. F. Bollnow, Zur Gittertheorie des Rutils, Naturwissenschaften **13**, 559, 1925 und Zur Gittertheorie des Anatas, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1925.

[2]) W. L. Bragg und S. Chapman, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 369, 1924.

zu einem Ca-Atom unveränderlich. Indem sie für die Größe des CO_3-Ions einen mit den Röntgenmessungen verträglichen Wert einsetzten, erhielten sie eine gute Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Der von ihnen eingeschlagene Weg hat den Nachteil, daß dabei das Verhältnis der Größe des CO_3-Ions zu seiner Entfernung vom benachbarten Ca-Ion unbestimmt bleibt. Dieser Schwierigkeit kann man aus dem Wege gehen, wenn man Koordinationsgitter betrachtet, die wesentlich nur von einem Parameter, etwa einem Achsenverhältnis der Zelle abhängen.

Unter einem Koordinationsgitter versteht man bekanntlich ein Ionengitter aus nur zwei Atomarten, in denen immer ein Atom der einen Art von einer bestimmten Anzahl Atomen der anderen Art in gleichem Abstand umgeben ist. Während bei den regulären Kristallen Koordinationsgitter sehr häufig sind, scheinen sie bei nicht regulären Kristallen in Strenge nicht vorzukommen. Aber in erster Näherung kann man die beiden tetragonalen Kristallisationsformen des Titanoxyds, den Rutil und Anatas, so auffassen. Von ihnen ist der Anatastyp bisher nur in diesem einen Beispiel bekannt, im Rutiltyp kristallisieren noch eine Reihe anderer Stoffe, nämlich die Oxyde von Blei, Zinn, Mangan und Germanium, sowie das Magnesiumfluorid.

§ 1. Die Methode. Man wird zur Bestimmung der Parameter so vorgehen müssen, daß man jedem Ion die zugehörige elektrische Ladung zuordnet und die gesamte Energie der Zelle in ihrer Abhängigkeit von den Änderungen der Parameter untersucht. Die in der Natur vorkommenden Parameterwerte werden einem Minimum der Energie, d. h. einer Gleichgewichtslage des elektrischen Ladungssystems entsprechen.

Dabei muß man bekanntlich zwischen zwei Ionen außer der Coulombschen Kraft eine mit einer höheren Potenz der Entfernung abnehmende Abstoßungskraft einführen, die von den Wirkungen der Elektronenhüllen aufeinander herrührt. Sie verhindert, daß verschieden geladene Ionen ineinanderstürzen, und hält sie in einer bestimmten Entfernung voneinander in einer Gleichgewichtslage. Bei Koordinationsgittern kann man diese abstoßenden Kräfte eliminieren, wenn man annimmt, daß die Entfernung zweier benachbarter Ionen bei allen betrachteten Änderungen der Parameter ungeändert bleibt. Das bedeutet, daß die Abstoßungskräfte nur zwischen Nachbarionen merklich in Betracht kommen. Man führt für sie nur einen von der Wahl des Parameters unabhängigen Mittelwert ein und vernachlässigt die Verschiedenheit,

die durch die Änderung der Lage nicht benachbarter Ionen hineinkommt[1]). Anschaulich kann man diese Annahme so deuten, daß man die Atome als sich berührende starre Kugeln auffaßt, zwischen deren Mittelpunkten nur noch die Coulombschen Kräfte wirksam sind.

§ 2. Das Gitter des Rutils. Im Rutil bilden die Titanatome ein raumzentriertes tetragonales Gitter; die Sauerstoffatome liegen zu beiden Seiten in Richtung der Diagonale der Grundfläche verschoben, und zwar so, daß abwechselnd die eine und die andere Diagonale mit den Sauerstoffatomen besetzt ist[2]) (vgl. Fig. 1). Die Titanatome haben eine vierfach positive, die Sauerstoffatome eine doppelt negative Ladung ε. — Am deutlichsten wird das Gitter vielleicht durch die Angabe der Koordinaten der in einer Zelle enthaltenen Atome.

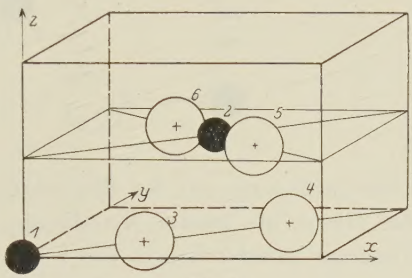

Fig. 1.

Wir nennen die Kante der Grundfläche a, die Höhe der Zelle b und den Abstand eines Ti-Atoms von dem dagegen in der Diagonale verschobenen O-Atom $r = c\sqrt{2}$ und legen die X- und die Y-Achse durch die Kanten der Grundfläche, die Z-Achse senkrecht dazu. Dann haben die Ti-Atome die Koordinaten:

k	x	y	z
1	0	0	0
2	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{b}{2}$

die vier zugehörigen O-Atome:

3	c	c	0
4	$a-c$	$a-c$	0
5	$\frac{a}{2}-c$	$\frac{a}{2}+c$	$\frac{b}{2}$
6	$\frac{a}{2}+c$	$\frac{a}{2}-c$	$\frac{b}{2}$

die Atome sind dabei durchgehend von $k = 1$ bis $k = 6$ numeriert.

Das Gitter enthält zwei durch Symmetriebeziehungen nicht bestimmte Parameter, die beiden Verhältnise

$$\beta = \frac{b}{a} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{c}{a}.$$

[1]) Ganz ähnlich, wie es, allerdings viel weitgehender, Kossel in seiner Deutung der Komplexverbindungen tut.

[2]) Vgl. P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 100, 164, 302.

In dem Rutilgitter kommen nun zwei an sich nicht gleichberechtigte Abstände zwischen einem Ti- und einem O-Atom vor, etwa die beiden Abstände $\overline{1\,3}$ und $\overline{2\,3}$, die man in erster Näherung in hinreichender

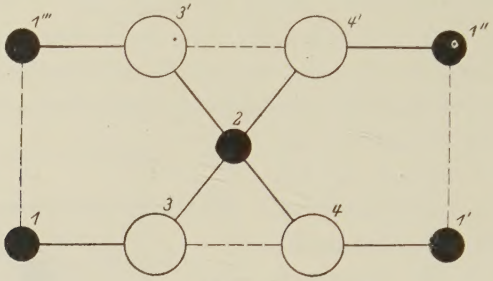

Fig. 2.

Übereinstimmung mit den Beobachtungen als gleich annehmen und somit das Gitter als ideales Koordinationsgitter voraussetzen kann. Diese Annahme liefert zwischen den beiden Parametern die Beziehung

$$\beta^2 = 8\gamma - 2, \tag{1}$$

so daß nur noch einer von ihnen willkürlich angenommen werden kann. Am deutlichsten wird das, wenn man aus der Zelle, die durch die Atome 1, 2 und 3 bestimmte Ebene herauszeichnet (vgl. Fig. 2). Die Ti-Atome 1, 1′, 1″, 1‴ liegen in den Ecken, 2 in der Mitte des Rechtecks, die O-Atome 3, 4, 3′ 4′ auf den Längsseiten um die Entfernung $r = c\sqrt{2}$ von den Ecken entfernt. Ein Strich an der Nummer des Ions bedeutet dabei, daß es sich um ein dem ungestrichenen Ion entsprechendes Ion einer anderen Zelle handelt. Die Koordinationsannahme besagt, daß alle kürzesten Entfernungen $\overline{1\,3}$, $\overline{2\,3}$, ... zweier ungleichartiger Ionen unveränderlich sind. Das Gebilde kann sich nur noch scherenartig durch Änderung der Winkel bewegen.

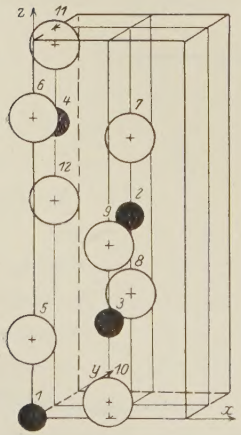

Fig. 3.

§ 3. Das Gitter des Anatas. Beim Anatas wählt man zweckmäßig nicht die von Vegard und Ewald [1]) angegebene Zelle, sondern nimmt die halbe Diagonale der ursprünglichen zur Basis der neuen Grundfläche (vgl. Fig. 3). Am einfachsten gibt man das Gitter durch die Koordinaten der in einer Zelle enthaltenen Atome. Man legt die

[1]) L. Vegard, Phil. Mag. **32**, 505, 1916; P. P. Ewald, l. c.

X- und Y-Achse wieder durch zwei Kanten der Grundfläche, die Z-Achse senkrecht dazu. a sei wieder die Kantenlänge der Grundfläche, b die Höhe der Zelle, r der Abstand eines Ti- von einem O-Atom.

Dann haben die Ti-Atome die Koordinaten:

k	x	y	z
1	0	0	0
2	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{b}{2}$
3	$\frac{a}{2}$	0	$\frac{b}{4}$
4	0	$\frac{a}{2}$	$\frac{3b}{4}$

die O-Atome:

5	0	0	r
6	0	0	$b-r$
7	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{b}{2}+r$
8	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{b}{2}-r$
9	$\frac{a}{2}$	0	$\frac{b}{4}+r$
10	$\frac{a}{2}$	0	$\frac{b}{4}-r$
11	0	$\frac{a}{2}$	$\frac{3b}{4}+r$
12	0	$\frac{a}{2}$	$\frac{3b}{4}-r$

Dabei sind die Atome wieder von $k = 1$ bis $k = 12$ durchnumeriert. Man kann sich das Gitter so vorstellen, daß man aus einem gewöhnlichen Gitter vom Steinsalztyp längs der Z-Achse jedes zweite Metallatom entfernt. Das übrigbleibende Gitter deformiert sich dann gerade zum Anatastyp.

Die Zelle enthält wieder zwei Parameter, die beiden Verhältnisse

$$\beta = \frac{b}{a} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{c}{b}$$

(die Größen sind etwas anders definiert als beim Rutil, um die spätere Rechnung zu vereinfachen). Die Koordinationsannahme besagt, daß die kürzesten Abstände zwischen einem Ti- und einem O-Ion, etwa die Abstände $\overline{1\,5}$ und $\overline{2\,5}$, gleich sind. Das ergibt zwischen den beiden Parametern die Beziehung

$$\gamma = \frac{1}{8} + \frac{1}{2\beta^2}, \tag{2}$$

so daß auch hier nur noch einer von ihnen willkürlich bleibt.

§ 4. Grenzen. Ehe man daran geht, den Parameter aus dem Minimum des Potentials wirklich zu berechnen, kann man ihn in beiden Gittern zwischen zwei feste Grenzen einschließen, indem man die Struktur ansieht als bestimmt durch das Gegeneinanderwirken der Koordinationskräfte beider Ionenarten. Jedes Ti-Atom ist von sechs O-Atomen umgeben, die sich in Oktaedersymmetrie anzuordnen suchen; jedes O-Atom von 3 Ti-Atomen, die ein gleichseitiges Dreieck zu bilden streben. Beides zugleich ist mit der Gitterstruktur unvereinbar. Läßt man das Gitter durch die Koordinationssymmetrie der O-Atome um ein Ti-Atom allein bestimmt sein, so wird in Fig. 2 der Winkel bei 2 zu einem rechten; das gibt für den Parameter eine untere Grenze

$$\text{Rutil:} \quad \gamma_{\text{Ti}} = \frac{1}{2+\sqrt{2}} = 0{,}293.$$

Berücksichtigt man dagegen nur das Koordinationsstreben der drei Ti-Atome um ein O-Atom, so wird der Winkel $(3\,2\,4) = 60^0$. Daraus folgt die obere Grenze

$$\text{Rutil:} \quad \gamma_0 = \frac{1}{3} = 0{,}333.$$

Entsprechend würden beim Anatas die Ti-Atome im ersten Falle genau ein flächenzentriertes kubisches Gitter bilden; die Z-Koordinate etwa des Punktes 10 wird zu 0, d. h.

$$\text{Anatas:} \quad \gamma_{\text{Ti}} = \frac{1}{4} = 0{,}250,$$

im zweiten Falle wird 10 der Mittelpunkt eines über der Grundkante errichteten gleichseitigen Dreiecks; das ergibt

$$\text{Anatas:} \quad \gamma_0 = \frac{1}{6} = 0{,}167.$$

§ 5. Die allgemeine Rechnung beim Rutil. Den Parameter selbst bestimmt man jetzt durch die Forderung, daß die elektrostatische Energie U der Zelle zum Minimum wird. Dazu muß man U als Funktion des Parameters berechnen. Die Energie der Zelle ist:

$$U = \frac{1}{2}\bar{\psi}\sum_k e_k^2 + \sum_{k<k'} e_k e_k' \psi_{kk'}.$$

Darin bedeutet $\bar{\psi}$ das Selbstpotential eines Gitters mit den Ladungen 1, $\psi_{kk'}$ das Potential eines solchen über dem Punkte k errichteten Gitters

auf den Punkt k', e_k die elektrischen Ladungen der Ionen. Das gibt ausgeschrieben[1]):

$$U = 6\,(2\,\varepsilon)^2\,\bar{\psi} + 4\,(2\,\varepsilon)^2\,\psi_{1,2} + (2\,\varepsilon)^2 \sum_{\substack{k<k' \\ k,k'=3\ldots6}} \psi_{kk'} - 2\,(2\,\varepsilon)^2 \sum_{\substack{k=1,2 \\ k'=3\ldots6}} \psi_{kk'}.$$

Unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften kann man die Abkürzungen:

$$\frac{1}{a} \cdot A = \bar{\psi},$$

$$\frac{1}{a} \cdot B = \psi_{1,2},$$

$$\frac{1}{a} \cdot C = \psi_{3,4} = \psi_{5,6},$$

$$\frac{1}{a} \cdot D = \psi_{3,5} = \psi_{3,6} = \psi_{4,5} = \psi_{4,6},$$

$$\frac{1}{a} \cdot E = \psi_{1,3} = \psi_{1,4} = \psi_{2,5} = \psi_{2,6},$$

$$\frac{1}{a} \cdot F = \psi_{1,5} = \psi_{1,6} = \psi_{2,3} = \psi_{2,4}$$

einführen. Dann erhält man für die Energie die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} U &= \frac{2\,(2\,\varepsilon)^2}{c} f_1(\gamma), \\ f_1(\gamma) &= \gamma\,[3\,A + 2\,B + C + 2\,D - 4\,E - 4\,F]. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Darin mußte $\frac{1}{a}$ durch $\frac{r}{c}$ ersetzt werden, weil bei der Änderung des Parameters c konstant bleibt.

Es gilt, die Potentiale $\psi_{kk'}$ als Funktionen des Parameters zu berechnen. Wir benutzen dabei die Ewaldschen Formeln, die mit Hilfe der Transformationsformel der dreifachen Theta-Reihe die nur bedingt konvergenten Reihen auf eine praktisch berechenbare Form zu

[1]) Vgl. den Enzyklopädieartikel von M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Gleichung (435), S. 729. Die Bezeichnungsweise stimmt mit der dort benutzten überein.

bringen. Sie lauten in der Bezeichnungsweise des zitierten Enzyklopädieartikels:

$$\left.\begin{aligned} \bar{\psi} = \bar{\psi}^1 + \bar{\psi}^2 \qquad \bar{\psi}^1 &= \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2}}{|\mathfrak{q}^l|^2} - \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}}, \\ \bar{\psi}^2 &= \sum_l{}' \frac{G(\varepsilon r^l)}{r^l} - \frac{\pi}{\Delta \varepsilon^2}, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_{kk'} = \psi^1_{kk'} + \psi^2_{kk'} \qquad \psi^1_{kk'} &= \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2 + i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'})}}{|\mathfrak{q}^l|^2}, \\ \psi^2_{kk'} &= \sum_l{}' \frac{G(\varepsilon |\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}_{kk'}|)}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}_{kk'}|} - \frac{\pi}{\Delta \varepsilon^2}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Darin bedeutet:

Δ das Volumen der Zelle,

$\mathfrak{r}^l$ den Vektor, der den Koordinatenanfangspunkt mit dem Anfangspunkt der durch die Zellenindizes $l_1 l_2 l_3$ bestimmten Zelle verbindet, also den Vektor $(l_1 a,\ l_2 a,\ l_3 b)$,

$\mathfrak{q}^l$ das 2πfache des entsprechenden Vektors im reziproken Gitter

$$\left(\frac{2\pi l_1}{a},\quad \frac{2\pi l_2}{a},\quad \frac{2\pi l_3}{b}\right),$$

$\mathfrak{r}_{kk'}$ den Vektor zwischen den Punkten k und k',

$G(x) = 1 - \Phi(x)$, wobei $\Phi(x)$ die Gaußsche Fehlerfunktion bedeutet,

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2}\, dx.$$

ε ist eine willkürliche Trennungsstelle, die aus der Summe $\psi^1 + \psi^2$ herausfällt. Indem man für ε zwei verschiedene Werte einsetzt, hat man eine Kontrolle für die Richtigkeit der numerischen Rechnung.

Die Summe ist zu erstrecken über alle (l_1, l_2, l_3); ein Strich am Summenzeichen bedeutet, daß die Indexkombination $l_1 = l_2 = l_3 = 0$ fortzulassen ist.

Setzt man zunächst im Selbstpotential die Werte aus unserem Gitter ein und benutzt zur Abkürzung $\delta = a\varepsilon$, so erhält man:

$$A = A_1 + A_2, \qquad A_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}\left(l_1^2 + l_2^2 + \frac{l_3^2}{\beta^2}\right)}}{l_1^2 + l_2^2 + \frac{l_3^2}{\beta^2}} - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}},$$

$$A_2 = \sum_l{}' \frac{G\left(\delta\sqrt{l_1^2 + l_2^2 + \beta^2 l_3^2}\right)}{\sqrt{l_1^2 + l_2^2 + \beta^2 l_3^2}} - \frac{\pi}{\beta\delta^2}.$$

Wir schreiben zur Abkürzung:

$$\left.\begin{aligned} R &= \sqrt{l_1^2 + l_2^2 + \frac{l_3^2}{\beta^2}}, \\ R_a &= \sqrt{l_1^2 + l_2^2 + \beta^2 l_3^2}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Dann wird:

$$A_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2} - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}},$$

$$A_2 = \sum_l{}' \frac{G(\delta R_a)}{R_a} - \frac{\pi}{\beta\delta^2}.$$

Entsprechend verfahren wir auch bei den anderen Potentialen.

Durch Vertauschung von (l_1, l_2, l_3) mit $(-l_1, -l_2, -l_3)$ und Addition beider Summen erhält man:

$$\psi^1_{kk'} = \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l{}' \cos(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'}) \frac{e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2}}{|\mathfrak{q}^l|^2}. \tag{5'}$$

Wir stellen die in den Formeln gebrauchten Werte von $\mathfrak{r}_{kk'}$, $(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'})$ und $\cos(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'})$ in folgender Tabelle zusammen:

k,k'	$\mathfrak{r}_{kk'}$	$(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'})$	$\cos(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'})$
1,2	$\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{b}{2}$	$\pi(l_1+l_2+l_3)$	$(-1)^{l_1+l_2+l_3}$
3,4	$a-2c, a-2c, 0$	$2\pi(1-2\gamma)(l_1+l_2)$	$\cos 4\pi\gamma(l_1+l_2)$
3,5	$\frac{a}{2}-2c, \frac{a}{2}, \frac{b}{2}$	$\pi(l_1+l_2+l_3)-4\pi\gamma l_1$	$(-1)^{l_1+l_2+l_3}\cos 4\pi\gamma l_1$
1,3	$c, c, 0$	$2\pi\gamma(l_1+l_2)$	$\cos 2\pi\gamma(l_1+l_2)$
1,5	$\frac{a}{2}-c, \frac{a}{2}+c, \frac{b}{2}$	$\pi(l_1+l_2+l_3)-2\pi\gamma(l_1-l_2)$	$(-1)^{l_1+l_2+l_3}\cos 2\pi\gamma(l_1-l_2)$

Ebenso für die Werte für $\frac{\mathfrak{r}_l - \mathfrak{r}_{kk'}}{a}$. Dabei führen wir die Abkürzungen $\frac{\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}_{1,2}}{a} = R_b \ldots$ ein.

k,k'	$\frac{\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}_{kk'}}{a}$
1,2	$R_b = \sqrt{\left(l_1 - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(l_2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2 \left(l_3 - \frac{1}{2}\right)^2}$
3,4	$R_c = \sqrt{(l_1 + 2\gamma - 1)^2 + (l_2 + 2\gamma - 1)^2 + \beta^2 l_3^2}$
3,5	$R_d = \sqrt{\left(l_1 + 2\gamma - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(l_2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2 \left(l_3 - \frac{1}{2}\right)^2}$
1,3	$R_e = \sqrt{(l_1 - \gamma)^2 + (l_2 - \gamma)^2 + \beta^2 l_3^2}$
1,5	$R_f = \sqrt{\left(l_1 + \gamma - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(l_2 - \gamma - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2 \left(l_3 - \frac{1}{2}\right)^2}$

(7)

Setzt man alle diese Werte in die Potentialformeln ein, so erhält man schließlich das Gleichungssystem:

$$A_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2} - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}}, \qquad A_2 = \sum_l{}' \frac{G(\delta R_a)}{R_a} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$B_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' (-1)^{l_1 + l_2 + l_3} \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2}, \qquad B_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_b)}{R_b} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$C_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' \cos 4\pi\gamma (l_1 + l_2) \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2}, \qquad C_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_c)}{R_c} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$D_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' (-1)^{l_1 + l_2 + l_3} \cos 4\pi\gamma l_1 \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2}, \quad D_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_c)}{R_c} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$E_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' \cos 2\pi\gamma (l_1 + l_2) \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2}, \qquad E_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_c)}{R_c} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$F_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' (-1)^{l_1 + l_2 + l_3} \cos 2\pi (l_1 - l_2) \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2}, \quad F_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_f)}{R_f} - \frac{\pi}{\beta\delta^2}.$$

Für R, R_a, R_b ... sind überall die Werte aus (6) und (7) einzusetzen.

§ 6. Die allgemeine Rechnung beim Anatas. Ganz entsprechend verfahren wir beim Anatas. Die Energie wird:

$$U = \frac{1}{2}\bar{\psi}\sum_{k} e_{k^2} + \sum_{k<k'} e_k e_{k'} \psi_{kk'}$$

$$= (2\varepsilon)^2 24\,\psi + (2\varepsilon)^2 \cdot 4 \sum_{\substack{k<k' \\ k,k'=1\ldots4}} \psi_{kk'} - (2\varepsilon)^2 \cdot 2 \sum_{\substack{k=1\ldots4 \\ k'=5\ldots12}} \psi_{kk'} + (2\varepsilon)^2 \sum_{\substack{k<k' \\ k,k'=5\ldots12}} \psi_{kk'}.$$

Zwischen den $\psi_{kk'}$ bestehen die analogen Symmetriebeziehungen:

$$\frac{1}{a}A = \bar{\psi},$$

$$\frac{1}{a}B = \psi_{1,2} = \psi_{3,4} = \psi_{5,7} = \psi_{6,8} = \psi_{10,12},$$

$$\frac{1}{a}C = \psi_{1,3} = \psi_{1,4} = \psi_{2,3} = \psi_{2,4} = \psi_{3,9} = \psi_{5,11} = \psi_{7,8} = \psi_{7,12}$$
$$= \psi_{6,10} = \psi_{6,12} = \psi_{8,10} = \psi_{8,12},$$

$$\frac{1}{a}D = \psi_{1,5} = \psi_{1,6} = \psi_{2,7} = \psi_{2,8} = \psi_{3,9} = \psi_{3,10} = \psi_{4,11} = \psi_{4,12},$$

$$\frac{1}{a}E = \psi_{1,7} = \psi_{1,8} = \psi_{2,5} = \psi_{2,6} = \psi_{3,11} = \psi_{3,12} = \psi_{4,9} = \psi_{4,10},$$

$$\frac{1}{a}F = \psi_{1,9} = \psi_{1,12} = \psi_{2,10} = \psi_{2,11} = \psi_{3,6} = \psi_{3,7} = \psi_{4,5} = \psi_{4,8},$$

$$\frac{1}{a}G = \psi_{1,10} = \psi_{1,11} = \psi_{2,9} = \psi_{2,12} = \psi_{3,5} = \psi_{3,8} = \psi_{4,6} = \psi_{4,7},$$

$$\frac{1}{a}H = \psi_{5,6} = \psi_{7,8} = \psi_{9,10} = \psi_{11,12},$$

$$\frac{1}{a}J = \psi_{5,8} = \psi_{6,7} = \psi_{9,12} = \psi_{10,11},$$

$$\frac{1}{a}K = \psi_{5,10} = \psi_{6,11} = \psi_{7,12} = \psi_{8,9},$$

$$\frac{1}{a}L = \psi_{5,12} = \psi_{6,9} = \psi_{7,10} = \psi_{8,11}.$$

Man erhält für die Energie:

$$\left.\begin{aligned} U &= \frac{4\,(2\,\varepsilon)^2}{r}\,f_2(\gamma), \\ f_2(\gamma) &= \beta\gamma\,[3\,A+3\,B+3\,C-4\,D-4\,E-4\,F-4\,G+H+J+K+L]. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Wieder ist, weil der Abstand r festgehalten ist, $\frac{1}{a}$ durch $\frac{\beta\gamma}{r}$ ersetzt worden.

Die einzelnen Potentiale werden wieder mit Hilfe der Ewaldschen Formeln (4), (5), (5′) ausgerechnet. Dabei ergeben sich A_1 und A_2 in genauer Übereinstimmung mit den entsprechenden Formeln beim Rutil; die gebrauchten Werte für $r_{kk'}$ ($q^l r_{kk'}$) und $\cos(q^l r_{kk'})$ seien zunächst in folgender Tabelle zusammengestellt:

kk'	$r_{kk'}$	$(q^l r_{kk'})$	$\cos(q^l r_{kk'})$
1,2	$\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{b}{2}$	$\pi(l_1+l_1+l_3)$	$(-1)^{l_1+l_2+l_3}$
1,3	$\frac{a}{2}, 0, \frac{b}{4}$	$\pi\left(l_1+\frac{l_3}{2}\right)$	$(-1)^{l_1+\frac{l_3}{2}}$
1,5	$0, 0, c$	$2\pi l_3\gamma$	$\cos 2\pi l_3\gamma$
1,7	$\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{b}{2}-c$	$\pi(l_1+l_2+l_3)-2\pi l_3\gamma$	$(-1)^{l_1+l_2+l_3}\cos 2\pi l_3\gamma$
1,9	$\frac{a}{2}, 0, \frac{b}{4}+c$	$\pi\left(l_1+\frac{l_3}{2}\right)+2\pi l_3\gamma$	$(-1)^{l_1+\frac{l_3}{2}}\cos 2\pi l_3\gamma-(-1)^{l_1+\frac{l_3+1}{2}}\sin 2\pi l_3\gamma$
1,10	$\frac{a}{2}, 0, \frac{b}{4}-c$	$\pi\left(l_1+\frac{l_3}{2}\right)-2\pi l_3\gamma$	$(-1)^{l_1+\frac{l_3}{2}}\cos 2\pi l_3\gamma+(-1)^{l_1+\frac{l_3+1}{2}}\sin 2\pi l_3\gamma$
5,6	$0, 0, 2c$	$4\pi l_3\gamma$	$\cos 4\pi l_3\gamma$
5,8	$\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{b}{2}-2c$	$\pi(l_1+l_2+l_3)-4\pi\gamma l_3$	$(-1)^{l_1+l_2+l_3}\cos 4\pi l_3\gamma$
5,10	$0, \frac{a}{2}, \frac{b}{4}-2c$	$\pi\left(l_2+\frac{l_3}{2}\right)-4\pi l_3\gamma$	$(-1)^{l_2+\frac{l_3}{2}}\cos 4\pi l_3\gamma+(-1)^{l_2+\frac{l_3+1}{2}}\sin 4\pi l_3\gamma$
5,12	$0, \frac{a}{2}, \frac{b}{4}+2c$	$\pi\left(l_2+\frac{l_3}{2}\right)+4\pi l_3\gamma$	$(-1)^{l_2+\frac{l_3}{2}}\cos 4\pi l_3\gamma-(-1)^{l_2+\frac{l_3+1}{2}}\sin 4\pi l_3\gamma$

Stehen $\frac{l_3}{2}$ oder $\frac{l_3+1}{2}$ im Exponenten von (-1), so kommen natürlich nur reelle Werte in Betracht. Das bedeutet, daß man die halbzahligen Exponenten ohne weiteres fortzulassen hat.

Ebenso stellen wir die $\frac{(\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}_{kk'})}{a}$ zusammen:

kk'	$\frac{(\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}_{kk'})}{a}$
1,2	$R_b = \sqrt{\left(l_1 - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(l_2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{2}\right)^2}$
1,3	$R_c = \sqrt{\left(l_1 - \frac{1}{2}\right)^2 + l_2^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{4}\right)^2}$
1,5	$R_d = \sqrt{l_1^2 + l_2^2 + \beta^2 (l_3 - \gamma)^2}$
1,7	$R_e = \sqrt{\left(l_1 - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(l_2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{2} + \gamma\right)^2}$
1,9	$R_f = \sqrt{\left(l_1 - \frac{1}{2}\right)^2 + l_2^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{4} - \gamma\right)^2}$
1,10	$R_g = \sqrt{\left(l_1 - \frac{1}{2}\right)^2 + l_2^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{4} - \gamma\right)^2}$
5,6	$R_h = \sqrt{l_1^2 + l_2^2 + \beta^2 (l_3 - 2\gamma)^2}$
5,8	$R_i = \sqrt{\left(l_1 - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(l_2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{2} + 2\gamma\right)}$
5,10	$R_k = \sqrt{l_1^2 + \left(l_2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{4} + 2\gamma\right)^2}$
5,12	$R_l = \sqrt{l_1^2 + \left(l_2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{4} - 2\gamma\right)^2}$

Von den Potentialen lassen sich noch $F_1 + G_1$ und $K_1 + L_1$ zusammenfassen:

$$F_1 + G_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' \Big[(-1)^{l_1 + \frac{l_3}{2}} \cos 2\pi l_3 \gamma - (-1)^{l_1 + \frac{l_3+1}{2}} \sin 2\pi l_3 \gamma\Big] \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2}$$

$$+ \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' \Big[(-1)^{l_1 + \frac{l_3}{2}} \cos 2\pi l_3 \gamma + (-1)^{l_1 + \frac{l_3+1}{2}} \sin 2\pi l_3 \gamma\Big] \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2}$$

$$= \frac{2}{\pi\beta} \sum_l{}' (-1)^{l_1 + \frac{l_3}{2}} \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2},$$

$$K_1 + L_1 = \frac{2}{\pi\beta} \sum_l{}' (-1)^{l_2 + \frac{l_3}{2}} \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2}.$$

So erhält man endlich das Gleichungssystem:

$$A_1 = \frac{1}{\pi\beta}\sum_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2} - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}}, \qquad A_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_a)}{R_a} - \frac{\pi^2}{\beta\delta^2},$$

$$B_1 = \frac{1}{\pi\beta}\sum_l{}' (-1)^{l_1+l_2+l_3} \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2}, \qquad B_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_b)}{R_b} - \frac{\pi^2}{\beta\delta^2},$$

$$C_1 = \frac{1}{\pi\beta}\sum_l{}' (-1)^{l_1+\frac{l_3}{2}} \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2}, \qquad C_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_c)}{R_c} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$D_1 = \frac{1}{\pi\beta}\sum_l{}' \cos 2\pi l_3\gamma \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2}, \qquad D_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_d)}{R_d} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$E_1 = \frac{1}{\pi\beta}\sum_l{}' (-1)^{l_1+l_2+l_3} \cos 2\pi l_3\gamma \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2}, \qquad E_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_e)}{R_e} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$F_1 + G_1 = \frac{2}{\pi\beta}\sum_l{}' (-1)^{l_1+\frac{l_3}{2}} \cos 2\pi l_3\gamma \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R_2}, \qquad F_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_f)}{R_f} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$G_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_g)}{R_g} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$H_1 = \frac{1}{\pi\beta}\sum_l{}' \cos 4\pi l_3\gamma \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2}, \qquad H_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_h)}{R_h} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$J_1 = \frac{1}{\pi\beta}\sum_l{}' (-1)^{l_1+l_2+l_3} \cos 4\pi l_3\gamma \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2}, \qquad J_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_i)}{R_i} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$K_1 + L_1 = \frac{2}{\pi\beta}\sum_l{}' (-1)^{l_2+\frac{l_3}{2}} \cos 4\pi l_3\gamma \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2}, \qquad K_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_k)}{R_k} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$L_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_l)}{R_l} - \frac{\pi}{\beta\delta^2}.$$

Für R, R_a, R_b ... sind die Werte aus (6) und (9) einzusetzen.

§ 7. Die numerische Berechnung beim Rutil und der Vergleich mit den Beobachtungen. Die numerische Rechnung ist in der Weise ausgeführt worden, daß man die Energie für einige Parameterwerte wirklich ausrechnete und sich so allmählich an das Minimum

herantastete. Die berechneten Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

γ	$f_1(\gamma)$	γ	$f_1(\gamma)$
0,27	3,10	0,310	3,404
0,28	3,28	0,315	3,408
0,29	3,36	0,320	3,403
0,300	3,385	0,330	3,389

In Fig. 4 ist $f_1(\gamma)$ nach diesen Werten graphisch dargestellt worden. Man findet das Minimum bei $\gamma = 0{,}315$,

$$\text{die Energie der Zelle } U = -\frac{2(2\varepsilon)^2}{c} \cdot 3{,}41.$$

Der so berechnete Parameterwert liegt annähernd in der Mitte zwischen den beiden oben angegebenen Grenzen. Das bedeutet, daß die

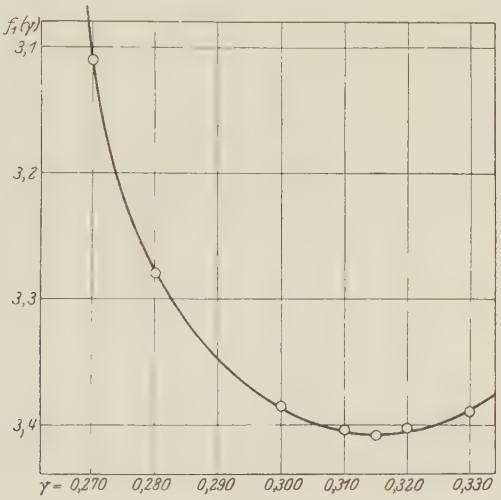

Fig. 4.

elektrostatischen Koordinationskräfte der sechs doppelt geladenen O-Atome um ein Ti-Atom und der drei vierfach geladenen Ti-Atome um ein O-Atom sich etwa das Gleichgewicht halten.

In der folgenden Tabelle sind der berechnete Wert und die beiden Grenzen mit den empirischen Befunden[1]) zusammengestellt worden. Für

[1]) Die empirischen Angaben sind entnommen oder umgerechnet aus A. E. van Arkel, Physica **5**, 162, 1925. Bucley und Vernon, Phil. Mag. **49**, 945, 1925. W. B. Davey, Phys. Rev. **23**, 763, 1924. G. Greenwood, Phil. Mag. **48**, 654, 1924. Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien, S. 44. A. St. John, Phys. Rev. **21**, 389, 1923. L. Vegard, l. c.

den beobachteten Parameter ergeben sich natürlich stets zwei Werte, je nachdem man den direkt gemessenen Wert γ_1 nimmt oder den mit Hilfe der Koordinationsannahme Gl. (1) aus dem anderen Parameter β berechneten Wert γ_2 einsetzt.

	γ_1	γ_2	r
Obere Grenze γ_{Ti}	0,333		—
Berechnet	0,315		—
PbO_2	0,309	—	2,15 Å
SnO_2	0,307	0,315	2,04 Å
MgF_2	0,304	0,315	2,00 Å
TiO_2	0,302	0,311	1,95 Å
MnO_2	0,303	—	1,91 Å
Untere Grenze γ_0	0,293		—

Die beobachteten Werte liegen stets unterhalb des theoretisch Berechneten. Für die Abweichung sind wohl folgende Gründe zu berücksichtigen:

Der Unterschied der Abstoßungskräfte nichtbenachbarter Ionen, etwa der Sauerstoffionen 3, 4, 3′ und 4′ in Fig. 2 war nicht berücksichtigt. In Wirklichkeit wirkt die Abstoßungskraft stärker zwischen 3 und 3′ und

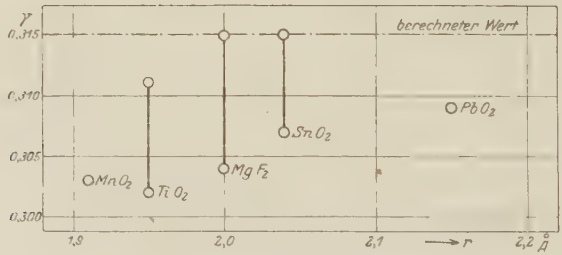

Fig. 5.

zwischen 4 und 4′ als zwischen 3 und 4 und zwischen 3′ und 4′. Dieser Einfluß strebt danach, den Parameterwert zu verkleinern.

Außerdem wird das Gitter wegen der Ungleichwertigkeit der Z- mit der X- und Y-Achse unter dem Einfluß der abstoßenden Kräfte kein ideales Koordinationsgitter bleiben, sondern sich ein kleiner Unterschied zwischen den beiden Abständen eines Ti- und eines O-Atoms einstellen. Beide Einflüsse müssen mit wachsendem Atomabstand verschwinden, weil dann die Abstoßungskräfte gegen die Coulombschen Kräfte immer mehr zurücktreten. Das steht in guter Übereinstimmung mit den Messungen; in der letzten Spalte sind darum die Werte für die kürzeste Entfernung

eines O- von einem Ti-Atom angegeben und in Fig. 5 die beobachteten Parameterwerte in ihrer Abhängigkeit von dieser Entfernung aufgetragen. Man sieht in der Tat, daß der Parameter mit wachsendem Abstand gegen den theoretisch berechneten Wert strebt[1]).

Endlich wäre noch die Polarisierbarkeit der Ionen zu berücksichtigen. Während die Ti-Atome symmetrisch beansprucht sind, wird in den O-Atomen ein elektrischer Dipol induziert. Sein Einfluß strebt ebenfalls danach, den Parameterwert herunterzudrücken. Doch dürfte diese Wirkung gegen die beiden anderen klein sein.

§ 8. Die numerische Rechnung beim Anatas. Beim Anatas wurde die numerische Rechnung ganz entsprechend ausgeführt. Man erhielt für $f_2(\gamma)$ folgende Werte:

γ	$f_2(\gamma)$
0,22	4,743
0,215	4,751
0,21	4,774
0,20	4,799
0,19	4,784

In Fig. 6 ist die Energie als Funktion des Parameters graphisch aufgetragen worden. Man findet ein Minimum bei

$$\gamma = 0{,}198,$$

den entsprechenden Energiewert:

$$U = -\frac{4\,(2\,\varepsilon)^2}{r} \cdot 4{,}80.$$

In folgender Tabelle sind der berechnete Wert, die oben angegebenen Grenzen und der empirische Befund zusammengestellt:

	γ_1	γ_2
Untere Grenze φ_{Ti} . . .	0,167	
Berechnet	0,198	
Beobachtet	0,204	0,208
Obere Grenze φ_0	0,250	

[1]) Die Messungen von G. Greenwood, nach der im Rutil die beiden Abstände zwischen einem Ti- und einem O-Atom genau gleich sind, das Gitter also genau ein Koordinationsgitter ist, erscheint unglaubwürdig. Sein Parameterwert ($\gamma = 0{,}300$) liegt nicht nur am weitesten von dem berechneten Wert entfernt, sondern fällt auch aus der Reihe der anderen unter sich gut übereinstimmenden Beobachtungen heraus.

Aus den Beobachtungen ergeben sich wieder zwei Werte, der direkt gemessene Parameter und der mit Hilfe der Koordinationsannahme Gl. (2) aus dem Achsenverhältnis berechnete. Für die Gründe der Ab-

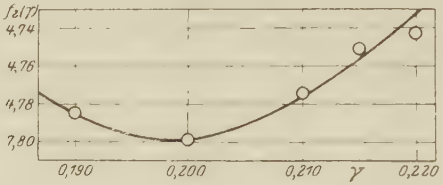

Fig. 6.

weichung zwischen dem berechneten und dem beobachteten Wert gilt genau das beim Rutil Gesagte.

Bezieht man beide Male die Energie auf die Molekel und den kürzesten Abstand r, so erhält man beim Rutil:

$$U' = -\frac{(2\varepsilon)^2}{r} \cdot 4{,}82,$$

beim Anatas:

$$U' = -\frac{(2\varepsilon)^2}{r} 4{,}80.$$

Beide Energien stimmen also bis auf $^1/_2$ Proz. überein. Das ist wichtig zum Verständnis der Tatsache, daß in der Natur diese beiden Kristallformen des Titanoxyds nebeneinander vorkommen.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Born auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen für die Anregungen, die diese Arbeit überhaupt erst möglich machten, und das fördernde Interesse, das er an ihr während ihres Entstehens bewiesen hat.

Anhang.

Im folgenden Anhang sind auszugsweise für Rutil und Anatas die Werte der Einzelpotentiale A und B zusammengestellt, um die Genauigkeit der Rechnung erkennen zu lassen. Die Werte der anderen Einzelpotentiale C, D, ... ergeben sich ganz entsprechend. Für jedes Einzelpotential sind zwei für verschiedene Werte von ε berechnete Werte angegeben, darunter ihr Mittelwert. Alle Rechnungen wurden mit dem Rechenschieber ausgeführt; infolgedessen konnte in der dritten Dezimale nicht immer Übereinstimmung erzielt werden. Da man aber die einzelnen

Fehler als unabhängig betrachten kann, dürfte der wahrscheinliche Fehler der Summe auf keinen Fall 0,1 Proz. übersteigen.

I. Rutil.

γ		0,300	0,310	0,315	0,320	0,330
A		— 3,060	— 3,057	— 3,047	— 3,036	— 3,007
		— 3,059	**— 3,057**	**— 3,047**	**— 3,036**	**— 3,005**
		— 3,059.5	— 3,057	— 3,047	— 3,036	— 3,006
B		— 1,108	— 1,018	— 0,984	— 0,954	— 0,909
		— 1,109	**— 1,017**	**— 0,984**	**— 0,955**	**— 0,909**
		— 1,108.5	— 1,017.5	— 0,984	— 0,954.5	— 0,909

II. Anatas.

γ		0,220	0,215	0,210	0,200	0,190
A		— 1,498	— 1,432	— 1,359	— 1,195	— 0,993
		— 1,497	**— 1,430**	**— 1,360**	**— 1,195**	**— 0,994**
		— 1,497.5	— 1,431	— 1,359.5	— 1,195	— 0,993.5
B		— 1,208	— 1,240	— 1,274	— 1,354	— 1,456
		— 1,207	**— 1,240**	**— 1,275**	**— 1,355**	**— 1,456**
		— 1,207.5	— 1,240	— 1,274.5	— 1,354.5	— 1,456

Lebenslauf

Ich, Otto Friedrich Bollnow, bin am 14. März 1903 in Stettin als Sohn des damaligen Lehrers, späteren Rektors Otto Bollnow und seiner Ehefrau Frida, geb. Bürger, geboren. Ich bin preußischer Staatsangehörigkeit und evangelischer Konfession. Meine Schulbildung erhielt ich zuerst auf der Barnim-Mittelschule und dem König-Wilhelm-Gymnasium zu Stettin, später, als meine Eltern nach Anklam übergesiedelt waren, auf dem dortigen städtischen (humanistischen) Gymnasium. Dort bestand ich Ostern 1921 die Reifeprüfung.

Nach einsemestrigem Studium der Architektur an der Technischen Hochschule zu Berlin wandte ich mich der Physik, Mathematik und Philosophie zu und studierte von Michaelis 1921 bis Ostern 1923 an der Universität zu Berlin, von Ostern 1923 bis Ostern 1924 an der Universität zu Greifswald, seit Ostern 1924 an der hiesigen Universität. Meine akademischen Lehrer waren die Herren Dozenten: Bernays, Bieberbach, Blasius, Bock, Born, Courant, Franck, Fredenhagen, Günther-Naumburg, Henseler, Hilbert, Klose, Krüger, v. Laue, Lehnert, Marckwald, Misch, von Mises, Nelson, Nohl, Planck, Prandtl, Pummerer, Rademacher, Radon, Reinkober, Riehl†, Rubens†, Scheffers, Schulz, Schur, Schwarz, Seeliger, Seeßelberg, Spranger, Szegö, Vahlen, Wach, Weiß. Ihnen allen bin ich für Anregung und Förderung mannigfaltigster Art zu großem Dank verpflichtet.

Otto Friedrich Bollnow.